

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144737

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/66
H01G 9/016
H01M 2/02
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 09-316603

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 04.11.1997

(72)Inventor : SUZUKI TAKERU
MARUYAMA SATORU
IJIMA TAKESHI

(54) COLLECTOR AND SHEET-LIKE ELECTRODE STRUCTURE USING THE COLLECTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a collector, which can improve the cycle characteristic of a secondary battery, etc., and can prolong the lifetime of the battery, and provide a sheet-like electrode structure using this collector.

SOLUTION: A high molecule connected to a positive electrode active material or a negative electrode active material of an electrode 4 is formed of a fluorine high molecule, and a collector 1 is formed of a coating film, consisting an ionomer of ethylene-methacrylic acid copolymer and a conductive filler or a coating film 3 consisting ethylene-methacrylic acid copolymer and a conductive filler, and a metal collector main body 2 is coated with the coating film 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-144737

(43)公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/66	H 0 1 M	4/66 A
H 0 1 G	9/016		2/02 K
H 0 1 M	2/02		4/02 B
	4/02		10/40 Z
	10/40	H 0 1 G	9/00 3 0 1 F
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願平9-316603

(22)出願日 平成9年(1997)11月4日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 鈴木 長
東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

(72)発明者 丸山 哲
東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

(72)発明者 飯島 剛
東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

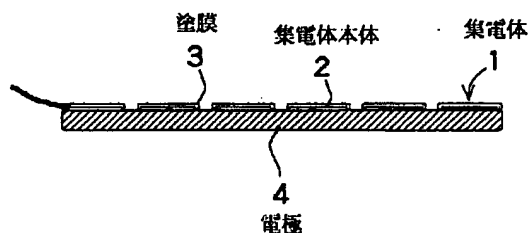
(74)代理人 弁理士 村井 隆

(54)【発明の名称】 集電体及びこれを用いたシート状電極構造

(57)【要約】

【課題】 2次電池等に使用したときのサイクル特性を改善し、長寿命化を図ることのできる集電体及びこれを用いたシート状電極構造を提供する。

【解決手段】 電極4の正極活物質又は負極活物質を結着している高分子が、フッ素系高分子であり、集電体1が、エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーと導電性フィラーとからなる塗膜又はエチレン-メタクリル酸共重合体と導電性フィラーとからなる塗膜3で、金属集電体本体2をコーティングした構成となっている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーと導電性フィラーとからなる塗膜でコーティングしたことを特徴とする集電体。

【請求項2】 前記アイオノマーの陽イオンが、 Li^+ 又は Na^+ 又は Zn^{2+} である請求項1記載の集電体。

【請求項3】 エチレン-メタクリル酸共重合体と導電性フィラーとからなる塗膜でコーティングしたことを特徴とする集電体。

【請求項4】 正極活物質又は負極活物質を結着している高分子が、フッ素系高分子であるシート状電極構造において、集電体が、エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーと導電性フィラーとからなる塗膜で、金属集電体本体をコーティングした構成であることを特徴とするシート状電極構造。

【請求項5】 前記アイオノマーの陽イオンが、 Li^+ 又は Na^+ 又は Zn^{2+} である請求項4記載のシート状電極構造。

【請求項6】 正極活物質又は負極活物質を結着している高分子が、フッ素系高分子であるシート状電極において、集電体が、エチレン-メタクリル酸共重合体と導電性フィラーとからなる塗膜で、金属集電体本体をコーティングした構成であることを特徴とするシート状電極構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、電気二重層キャパシタの集電体及びこれを用いたシート状電極構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウムイオン2次電池と称される負極活物質に炭素材料、酸化すず等を用いた2次電池が各種エレクトロニクス製品、電気自動車に大量に使用され又は使用が検討されている。この電池では、正負極活物質相互及び電極合剤層と金属集電体（銅、アルミニウム等）との結着剤として、特開平9-35707号公報に示されるようにポリフッ化ビニリデン（PVDF）が多用されてきた。

【0003】PVDFは結晶性高分子で比較的耐薬品性に優れた高分子である。即ちPVDFを良く溶解させる溶媒もあるが、かといってどんな溶媒に溶解するわけでもなく、ふっ素樹脂のなかでは使いやすい樹脂のひとつであった。PVDFはリチウムイオン2次電池の電解液にはほとんど溶解しないのでリチウムイオン2次電池の電極の結着剤に多用されてきた。しかし、PVDFは結着性が十分ではなかった。

【0004】この問題を解決するために、特開平9-35707号では負極集電体と負極合剤層との間に、炭素粉末が混入されたアクリル系共重合体を設けている。アクリル共重合体のうち、アクリル酸エステル・スチレン

共重合体、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体の実施例が開示されている。このようなアクリル酸エステル共重合体は、アルカリによって、エステル結合が加水分解される。リチウムイオン2次電池は、低湿度下で製造されるので電池内部には殆ど水が存在しないが、微量には存在する。この微量の水が電池内部で電気分解されアルカリ（ OH^- ）を生成するので、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体は電池内部で加水分解され結着力が低下し、電池のサイクル特性が劣化すると考えられる。

【0005】また、従来市販されている電池の殆どは、液体の溶媒に電解質塩を溶解させたいわゆる電解液を用いている。電解液を用いた電池は、内部抵抗が低いという長所があるが、反面、液漏れがしやすい、発火する危険性があるという問題点がある。このような問題点に対し溶媒を含まない電解質すなわち固体電解質の研究が長年行われてきた。例えば、高分子に電解質塩を相溶させた系が知られている。但し、このような全く溶媒を含まない固体電解質（例えばポリエチレンオキシドにリチウム塩を相溶させたもの）は導電率が低く（ $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 以下）、実用化に至っていない。

【0006】これに対し高分子、電解質塩及び溶媒からなるゲル状の高分子固体電解質が近年脚光を浴びている。このようなゲル状の高分子固体電解質（以下、「ゲル電解質」と呼ぶ）は、導電率が液体のそれに近く $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 程度の値を示すものもある。例えば、米国特許第5296318号には、フッ化ビニリデン（VDF）と8～25重量%の6フッ化プロピレン（HFP）の共重合体に、リチウム塩が溶解した溶媒が20～70重量%含まれているゲル電解質が開示されている。この電解質の導電率は $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ に達する。上記米国特許第5296318号に記載されているPVDFは、VDFとHFPの共重合体であり、HFPがPVDFの結晶化度を低下させている。このようなVDF-HFP共重合体は、溶媒を多量に含むことが可能となり、またリチウム塩の結晶析出も抑制され、また機械的強度のあるゲル電解質を作製することができる。しかしながら、VDF-HFP共重合体はふっ素系高分子であるから結着性が不十分であり、集電体である金属（銅、アルミニウム等）と良く結着しなかった。これを改善するために、米国特許WO95/31836号では電極と同じ高分子で集電体をコーティングしたりエチレン-アクリル酸共重合体で集電体をコーティングして集電体と電極との結着性を改善することが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、エチレン-アクリル酸共重合体を用いた電池は、サイクル特性が十分ではなかった。理由は明らかではないが、塗膜が硬くなりやすいことに起因していると考えられる。

【0008】上記した米国特許WO95/31836号

で示されたエチレン-アクリル酸共重合体を用いた電池の欠点を改良するために、本発明者らは、種々の高分子を検討した結果、本発明で示すエチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマー又はエチレン-メタクリル酸共重合体が結着性に優れ、かつ良好なサイクル特性を示すことを見出した。

【0009】本発明は、上記の点に鑑み、2次電池等に使用したときのサイクル特性を改善し、長寿命化を図ることのできる集電体及びこれを用いたシート状電極構造を提供することを目的とする。

【0010】本発明のその他の目的や新規な特徴は後述の実施の形態において明らかにする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る第1の集電体は、エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーと導電性フィラーとからなる塗膜でコーティングした構成である。

【0012】前記第1の集電体において、前記アイオノマーの陽イオンが、 Li^+ 又は Na^+ 又は Zn^{2+} であるとよい。

【0013】本発明に係る第2の集電体は、エチレン-メタクリル酸共重合体と導電性フィラーとからなる塗膜でコーティングした構成である。

【0014】本発明に係る第1のシート状電極構造は、正極活物質又は負極活物質を結着している高分子が、フッ素系高分子である場合において、集電体が、エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーと導電性フィラーとからなる塗膜で、金属集電体本体をコーティングした構成となっている。

【0015】前記第1のシート状電極構造において、前記アイオノマーの陽イオンが、 Li^+ 又は Na^+ 又は Zn^{2+} であるとよい。

【0016】本発明に係る第2のシート状電極構造は、正極活物質又は負極活物質を結着している高分子が、フッ素系高分子である場合において、集電体が、エチレン-メタクリル酸共重合体と導電性フィラーとからなる塗膜で、金属集電体本体をコーティングした構成となっている。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る集電体及びこれを用いたシート状電極構造の実施の形態を図面に従って説明する。

【0018】図1において、1は集電体であり、アルミニウム箔、銅箔又はそれらのメッシュ等からなる金属集電体本体2の表面を塗膜3でコーティングしたものであり、この集電体1に電極4が積層、熱圧着され、全体としてシート状電極構造をなしている。

【0019】リチウムイオン2次電池を構成するような場合、正極側の金属集電体本体2はアルミニウム箔又はそのメッシュ、負極側は銅箔又はそのメッシュがよく用

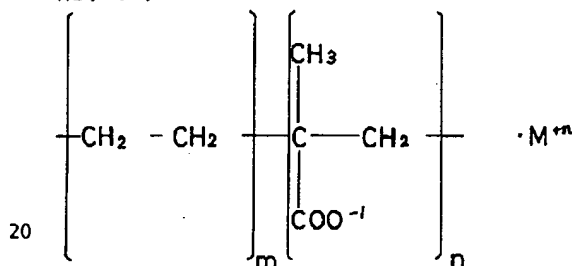
いられる。

【0020】前記塗膜3は、エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーと導電性フィラーとからなるか、あるいはエチレン-メタクリル酸共重合体と導電性フィラーとからなるものである。

【0021】エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーは三井石油化学工業(株)より商品名「ケミバー(ポリオレフィン水性ディスパーション)」、三井・デュボンポリケミカル(株)より「ハイミラン(アイオノマーレジン)」として上市されており、以下の(化学式1)にその構造が示される。

【化1】

(化学式1)

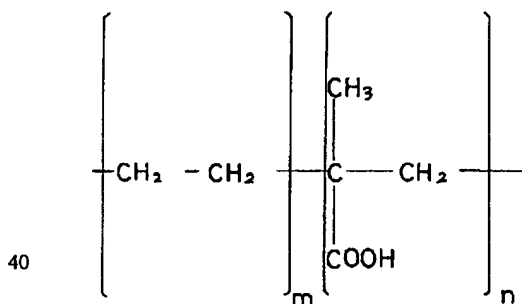


(但し、Mは金属)

【0022】また、エチレン-メタクリル酸共重合体は東邦化学工業(株)より「ハイテックSシリーズ(エチレン系共重合体エマルジョン)」、三井・デュボンポリケミカル(株)より「ニュクレル」として上市されており、以下の(化学式2)にその構造が示される。

【化2】

(化学式2)



【0023】エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーは、エチレン-メタクリル酸共重合体を Na^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等で中和したものである。エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーは分子中にカルボキシル基があるため、金属(アルミニウム、銅、鉄等)、ナイロン、ガラス、紙、セロファン等に対し密着性が良い。また、機械的強度も優れている。

【0024】エチレン-メタクリル酸共重合体も同様に

分子中にカルボキシル基があるため、金属（アルミニウム、銅、鉄等）、ナイロン、ガラス、紙、セロファン等に対し密着性が良い。また、機械的強度も優れている。

【0025】これら高分子に導電性を付与するために導電性フィラー（カーボンブラック、炭素繊維、金属粉末、金属繊維等）を分散させたものを、金属集電体本体2表面にコーティングで形成させて集電体1とすることにより、電極4（電極合剤層）と集電体1の密着性が良くなり、後述するように、2次電池のサイクル寿命が著しく改善される。

【0026】エチレン-メタクリル酸共重合体（又はそのアイオノマー）と導電性フィラーとの分散は、固体状のエチレン-メタクリル酸共重合体（又はそのアイオノマー）と導電性フィラーを熱熔融混練しても良いし、エチレン-メタクリル酸共重合体（又はそのアイオノマー）を水に分散させたディスパーションと導電性フィラーをボールミル等で分散させても良い。高分子と導電性フィラーとの組成は、高分子：導電性フィラー＝90～50wt%：10～50wt%の範囲が導電性が良く集電体との密着性も良い。

【0027】金属集電体本体2（たとえば、アルミニウム箔、銅箔等）上に上記高分子／導電性フィラーの混合組成物の塗膜3を形成させるには、組成物を熱熔融混練した場合は混練物を押し出し機で押し出しながら金属集電体本体2と熱圧着させても良いし、押し出し機で組成物を押し出して組成物をフィルムとし、その後、このフィルムと金属集電体本体2とを熱プレス、熱ロール等で熱圧着させて塗膜付き集電体1としても良い。組成物が水の分散物の場合は、スプレー、浸せき法等で塗膜3を金属集電体本体2上に形成させる。スプレー、浸せきした後は、水分を除去するために80℃以上で乾燥させる。

【0028】電極4は、フッ素系高分子、例えばPVDFを結着剤として活物質、必要に応じて導電助剤を含むものである。この電極4は、ペースト状の電極塗料をドクターブレード、スプレー等で集電体1上に塗布し、溶剤を乾燥除去する。このようにしてできた金属集電体本体2／エチレン-メタクリル酸共重合体（又はそのアイオノマー）と導電性フィラーからなる塗膜3／電極4は、各層相互の密着性をさらに上げるために熱を加えながら加圧しても良い。この工程は、熱プレス、熱ロール、オートクレーブ等を用いる。なお、PVDFの代替えとして、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等のフッ素系高分子が使用可能である。

【0029】リチウムイオン2次電池を構成するような場合、例えば、正極側の電極4は正極活物質として LiCoO_2 を含み、負極側の電極4は負極活物質として黒鉛を含む。

【0030】この実施の形態で示したように、エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーと導電性フィラーとからなる塗膜、又はエチレン-メタクリル酸共重合体と導電性フィラーとからなる塗膜で金属集電体本体2をコーティングした集電体1を2次電池のシート状電極構造に用いると、これらの高分子は金属集電体本体（アルミニウム、銅等の金属）及びフッ素系高分子を結着剤としている電極合剤層との結着性に優れているため、2次電池のサイクル寿命が長くなる。また、電気二重層キャパシタに適用した場合にも長寿命化を図ることができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例をリチウムイオン2次電池を構成した場合を例にとり詳述する。

【0032】【実施例1】エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーとして、三井石油化学（株）「ケミバールS-100」を用いた。ケミバールS-100はエチレン-メタクリル酸共重合体の Na^+ のアイオノマー微粒子を水に分散させたディスパーションである。ケミバールS-100を47.4g、カーボンブラックHS-100（電気化学工業（株）製）5.49g、水20gを250mlの樹脂製のボットに、直径10mmのアルミナ製ボール321gと共に入れ、96r.p.mで3時間分散させて塗料を作製した。組成は、エチレン-メタクリル酸共重合体（アイオノマー）：カーボンブラック＝70：30wt%である。この塗料をさらに水で希釈し、金属集電体本体としてのアルミニウムのメッシュ及び銅のメッシュの両面にスプレーしドライヤーで乾燥させた。このメッシュをさらに100℃の乾燥庫で30分乾燥させ、塗膜付きの集電体を作製した。

【0033】電極について、正極は LiCoO_2 、HS-100、PVDF等のフッ素系高分子からなるものをドクターブレード法で作製した。負極は、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、HS-100、PVDF等のフッ素系高分子からなるものをドクターブレード法で作製した。セパレータは、PVDF、 SiO_2 からなるものをドクターブレード法で作製した。正極、負極、セパレータ、集電体をそれぞれ適切な寸法にカットした。

【0034】次に、正極側集電体としての塗膜付きアルミニウムメッシュと正極を積層し、熱プレスでラミネートした。ラミネート条件は120℃で、圧力35kg/cm²で3分間加圧した。負極側集電体としての塗膜付き銅メッシュと負極も同一条件でラミネートした。この正極と負極の間にセパレータを積層し、熱ロールでラミネートした。

【0035】この積層体をアルミニウムラミネート袋に挿入し、電解液として1MのLiPF₆/EC+DMC（但し、EC：エチレンカーボネート、DMC：ジメチルカーボネート）を注入し、開口部をヒートシールして、シート型リチウムイオン2次電池を作製した。この電池を0.5Cの電流で4.15Vまで充電後4.15Vで1.5時間保持した。放電は0.5Cの電流で2.80Vまで行った。この試験を繰り返した。図5曲線（イ）に示すように「ケミカルS-100」を用いた実施例1の電池はサイクル寿命が優れている。

【0036】【実施例2】 エチレン-メタクリル酸共重合体として、東邦化学工業（株）製「ハイテックS-3121」を用いた。ハイテックS-3121はエチレン-メタクリル酸共重合体の微粒子を水に分散させたデイスパーションである。ハイテックS-3121とカーボンブラックHS-100（電気化学工業（株）製）をボールミルで3時間分散させて塗料を作製した。組成は、エチレン-メタクリル酸共重合体：カーボンブラック＝70：30wt%である。以下実施例1と同様の方法で、エチレン-メタクリル酸共重合体/カーボンブラック組成物の塗膜を金属集電体本体としてのアルミニウムメッシュ及び銅メッシュ上に形成した。以下、実施例1と全く同様にシート型リチウムイオン2次電池の作製とサイクル試験を実施した。

【0037】図5曲線（ロ）に示すように「ハイテックS-3121」を用いた実施例2の電池はサイクル寿命が優れている。

【0038】【比較例1】 米国特許W095/31836号に記載されているエチレン-アクリル酸共重合体とカーボンブラックの組成物で金属集電体本体をコーティングした。組成は実施例1と同一である。以下、実施例1と同様にシート型リチウムイオン2次電池を作製しサイクル試験を実施した。

【0039】図5曲線（ハ）に示すように「エチレン-アクリル酸共重合体」を用いた比較例1の電池はサイクル寿命に劣っている。

【0040】【比較例2】 特開平9-35707号に記載されているアクリル酸エステル・スチレン共重合体とカーボンブラックの組成物で金属集電体本体をコーティングした。組成は実施例1と同じである。以下、実施

*例1と同様にシート型リチウムイオン2次電池を作製しサイクル試験を実施した。

【0041】図5曲線（ニ）に示すように「アクリル酸エステル・スチレン共重合体」を用いた比較例2の電池はサイクル寿命に劣っている。

【0042】【比較例3】 特開平9-35707号に記載されているアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体とカーボンブラックの組成物で金属集電体本体をコーティングした。組成は実施例1と同一である。以下、実施例1と同様にシート型リチウムイオン2次電池を作製しサイクル試験を実施した。

【0043】図5曲線（ホ）に示すように「アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体」を用いた比較例3の電池はサイクル寿命に劣っている。

【0044】以上本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明はこれに限定されることなく請求項の記載の範囲内において各種の変形、変更が可能なことは当業者には自明であろう。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーと導電性フィラーとからなる塗膜又はエチレン-メタクリル酸共重合体と導電性フィラーとからなる塗膜で金属集電体本体をコーティングして塗膜付き集電体としている。このように、金属集電体本体、電極との密着性の良好なエチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマー又はエチレン-メタクリル酸共重合体を用いたことにより、サイクル寿命に優れたあるいは長寿命のリチウム2次電池用、電気二重層キャパシタ用の集電体及びシート状電極構造を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

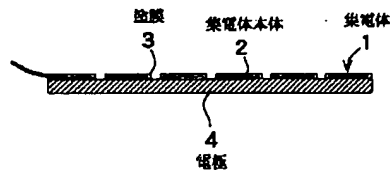
【図1】本発明に係る集電体及びこれを用いたシート状電極の実施の形態を示す概略断面図である。

【図2】本発明の実施例のサイクル特性を比較例の場合と対比して示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 集電体
- 2 金属集電体本体
- 3 塗膜
- 4 電極

【図1】



【図2】

